

马蹄香环烯醚萜类成分的分离鉴定

张人伟 吴华欣 李勤华

(云南省药物研究所)

THE ISOLATION AND IDENTIFICATION OF IRIDOIDS FROM VALERIANA JATAMANSI

Zhang Renwei, Wu Huaxin and Li Qinghua

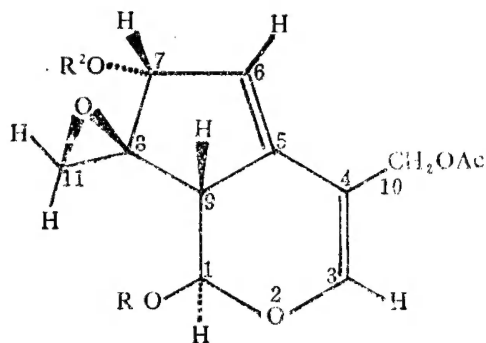
(Yunnan Institute of Materia Medica, Kunming)

关键词 马蹄香; 环烯醚萜类

Key words *Valeriana jatamansi*; Iridoids

马蹄香又名蜘蛛香, 系败酱科缬草属植物 (*Valeriana jatamansi* Jones), 其根茎民间用于消化不良, 小儿疳积, 腹泻等。本品种的化学成分已报道含挥发油〔1〕, 并具有抗心律失常作用〔2〕。国外学者从该种植物中分离鉴定了环烯醚萜类成分〔5〕, 并具有镇静和改善协调能力的作用〔4〕, 近来还报道有细胞毒作用〔3〕。

为了研究马蹄香的细胞毒及抗心律失常的成分, 我们从其根的二氯甲烷提取物中, 经硅胶柱层析分离得缬草醚酯 (valtrate) (I) 和乙酰缬草醚酯 (acevaltrate) (II) 两种已知环烯醚萜类成分。经药理筛选, 缬草醚酯对宫颈鳞癌细胞, 胃腺癌细胞, 肺腺癌细胞均有杀伤作用, 乙酰缬草醚酯具有改善心肌缺血作用。现将化学研究结果报道如下。



(I) $R^1 = R^2 = \text{COCH}_2\text{CHMe}_2$
 $\text{Ac} = \text{COCH}_3$

(II) R^1 或 $R^2 = \text{COCH}_2\text{CHMe}_2$
 R_1 或 $R^2 = \text{COCH}_2\text{CMe}_2\text{OAc}$
 $\text{Ac} = \text{COCH}_3$

马蹄香根粉用二氯甲烷回流提取, 提取液用 1% 碳酸氢钠溶液洗去酸性成分, 回收二氯甲烷溶液, 残渣进行硅胶柱层析, 用石油醚 (bp 30—60°C) 和醋酸乙酯进行梯度洗脱, 分别得到油状物缬草醚酯和针状结晶乙酰缬草醚酯。

缬草醚酯: 油状物, $[\alpha]_D^{20} = +170.2$ (0.3, 甲醇), 元素分析得分子式 $C_{22}H_{30}O_8$, 计算值 (%): C 62.54, H 7.16; 实验值 (%): C 62.64, H 7.78; UV λ_{max}^{MeOH} nm (ϵ): 202 (4109), 256 (15902), IR ν_{max}^{NaCl} cm^{-1} : 2832, 2814, 1764, 1736, 1632, 1629, 1255, 1227, 1147, 1095, 1H NMR ($CDCl_3$) δ : 0.90, 0.94, 0.97, 1.00 (各 3H, s, $4 \times CH_3$), 2.0 (3H, s, $COCH_3$), 2.10—2.23 (6H, m, CH_2-CH), 2.86, 3.02 (各 1H, AB, d, $J = 4.8$ Hz, 11-H), 3.41 (1H, dd, $J_{9,1} = 10$ Hz, $J_{9,7} = 2.8$ Hz, 9-H), 4.63 (2H, s, CH_2-O-Ac), 5.34 (1H, d, $J_{6,7} = 2.8$ Hz, 6-H), 5.86 (1H, t, $J_{7,9} = J_{7,8} = 2.8$ Hz, 7-H), 5.96 (1H, d, $J_{1,9} = 11$ Hz, 1-H), 6.68 (1H, s, 3-H), 以上分析数据与文献^[5]值一致, 鉴定为缬草醚酯。

乙酰缬草醚酯: 经乙醚和环己烷重结晶后, mp 80.5°C, $[\alpha]_D^{20} +162$ (0.3, 甲醇), 质谱测得分子离子峰 480, 元素分析得分子式 $C_{24}H_{32}O_{10}$, 计算值 (%): C 59.99, H 6.71; 实验值 (%): C 60.04, H 6.87; UV λ_{max}^{MeOH} nm (ϵ): 202 (<4000), 256 (16, 943), IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 与乙酰缬草醚酯标准红外光谱图一致^[5], 1H NMR ($CDCl_3$) δ : 0.96 (6H, d, $J = 6.1$ Hz, $-CH(CH_3)_2$), 1.52 (6H, s, $-C(CH_3)_2-O-$), 1.97 (3H, s, $-C(CH_3)_2-OCOCH_3$), 2.06 (3H, s, $-OCOCH_3$), 2.20 (3H, m, $-COCH_2-CH<$), 2.88 (2H, s, $-COCH_2-C(CH_3)_2-OAc$), 2.86, 3.02 (各 1H, AB, d, $J = 4.8$ Hz, 11- H_2), 3.40 (1H, dd, $J_{9,1} = 11$ Hz, $J_9 = 2.8$ Hz, 9-H), 4.62, 4.75 (各 1H, AB, d, $J = 12.3$ Hz, 10- H_2), 5.34 (1H, d, $J_{6,7} = 2.8$ Hz, 6-H), 5.88 (1H, t, $J_{7,9} = J_{7,8} = 2.8$ Hz, 7-H), 5.95 (1H, d, $J_{1,9} = 9$ Hz, 1-H), 6.64 (1H, s, 3-H), MS m/e : M^+ 480, 其余碎片为 361 (15), 321 (13), 258 (18), 247 (19), 236 (50), 176 (10), 148 (20), 83 (98), 以上分析数据与文献^[5]值一致, 鉴定为乙酰缬草醚酯。

致谢: 紫外、红外光谱由我所分析室测定, 核磁共振谱由云南大学测定, 质谱由昆明植物研究所测定, 肿瘤筛选由云南肿瘤研究所进行, 心肌缺血实验由北京医学院和我所协作进行, 本文又由昆明植物研究所孙汉董副研究员审核, 在此表示谢意。

参考文献

- [1] 王宗玉、钮芳娣, 1980: 云南植物研究, 2 (1): 56—61.
- [2] 张宝恒、戚世祥、齐治、马丽、肖菊英、严宝霞, 1984: 药学学报, 15 (8): 43—44.
- [3] Bounthan, C., C. Bergman, J. P. Beck, M. Haag-Berrurier, R. Anton, 1981: *Plant Med.*, 41: 21—28.
- [4] Eickstede, K. W., and S. Rahman, 1969: *Arzn. Forsch.*, 19: 316—319.
- [5] Thies, P. W., 1968: *Tetrahedron*, 24: 313—347.